

Accession Nbr :

1980-02156C [02]

Title :

Mixt. of substd. phosphinic or phosphonic acid - or salt, and melamine, dicyandiamide or guanidine, for flame proofing synthetics

Derwent Classes :

A60 E19

Patent Assignee :

(FARH) HOECHST AG

Inventor(s) :

HERWIG W; KLEINER HJ; SABEL HD


Nbr of Patents :

3

Nbr of Countries :

7

Patent Number :

 EP---6568 A 19800109 DW1980-02 Ger *
DSR: BE DE FR GB IT NL

 DE2827867 A 19800117 DW1980-04

 JP55005979 A 19800117 DW1980-08

Priority Details :

1978DE-2827867 19780624

Citations :

CH-555868; DE2740728; GB1480457; US3810862

IPC s :

C08K-005/00 C08L-023/10 C08L-025/04 C08L-059/02 C08L-077/00 C09K-003/28

Abstract :

EP---6568 A

Flame retardant mixts. for use with polymers contain (1) a phosphorous-carbon cpd. P of formula (I) or (II) and (2) as nitrogen base N melamine, dicyandiamide and/or guanidine. (R and R' are OH, OMe 1/n, 1-6C (1-2C) alkoxy, 1-6C (1-2C) (un)branched alkyl, 6-10C (6C) aryl, or 7-15C aralkyl; (pref. benzyl); R1 and R'1 are H, Me 1/n, 1-6C (un) branched alkyl, or 7-15C aralkyl; R2 and R'2 are H or 1-6 C (1-2C) alkyl; R3 and R'3 are H or 1-6C (1-2C) alkyl; R4 is H, 1-30C (un)branched alkyl, 7-30C aralkyl or -R6-CO2R7 R5 is a bond or 1-10C alkylene; R6 is 1-4C alkylene; R7 is H, Me 1/n or 1-6C alkyl; Me is an alkali(me) earth or earth metal (pref. Na, K, Mg, Ca or Al); and n is the valency of Me)
The molar ratio P : N is 1:0.5-6, pref. 1:0.7-4 with (I) or 1:1-12, pref. 1:1.4-8 with (II).

Manual Codes :

CPI: A08-F A08-F03 E05-B03 E05-G02 E05-G03 E07-D13B E10-A17

Update Basic :

1980-02

Update Equivalents :

1980-04; 1980-08

Search statement 4

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑤①

Int. Cl. 2:

C 08 K 5/53

①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 08 K 5/29

C 08 K 5/31

C 08 K 5/34

C 08 K 5/18

C 08 L 23/10

C 08 L 25/04

C 08 L 59/02

C 08 L 77/00

C 09 K 3/28

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 27 867 A 1

①①

Offenlegungsschrift

28 27 867

②①

Aktenzeichen:

P 28 27 867.3

②②

Anmeldetag:

24. 6. 78

④③

Offenlegungstag:

17. 1. 80

③①

Unionspriorität:

③② ③③ ③① —

⑤④

Bezeichnung:

Schwerentflammbare Thermoplasten

⑦①

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

⑦②

Erfinder:

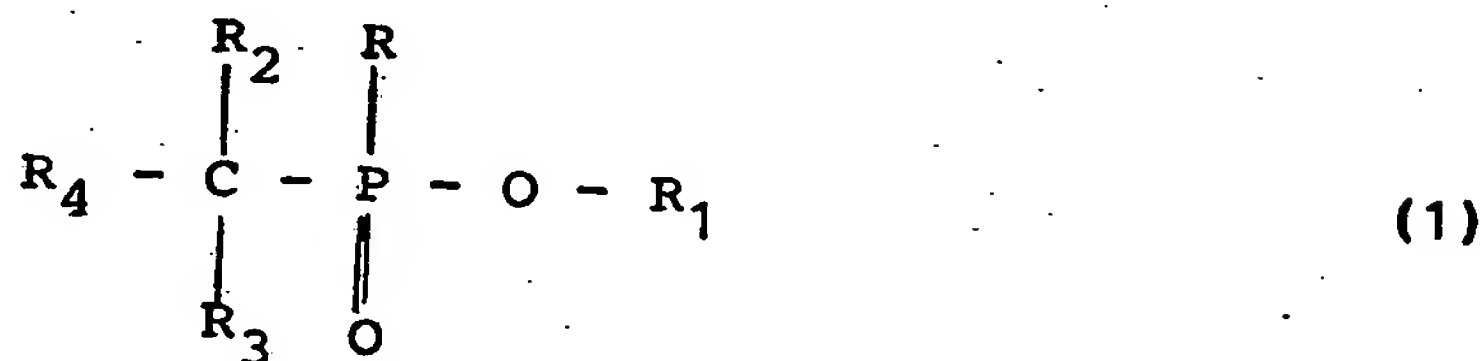
Herwig, Walter, Dipl.-Chem. Dr., 6232 Neuenhain;
Kleiner, Hans-Joerg, Dipl.-Ing. Dr., 6242 Kronberg;
Sabel, Hans Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 6231 Schwalbach

DE 28 27 867 A 1

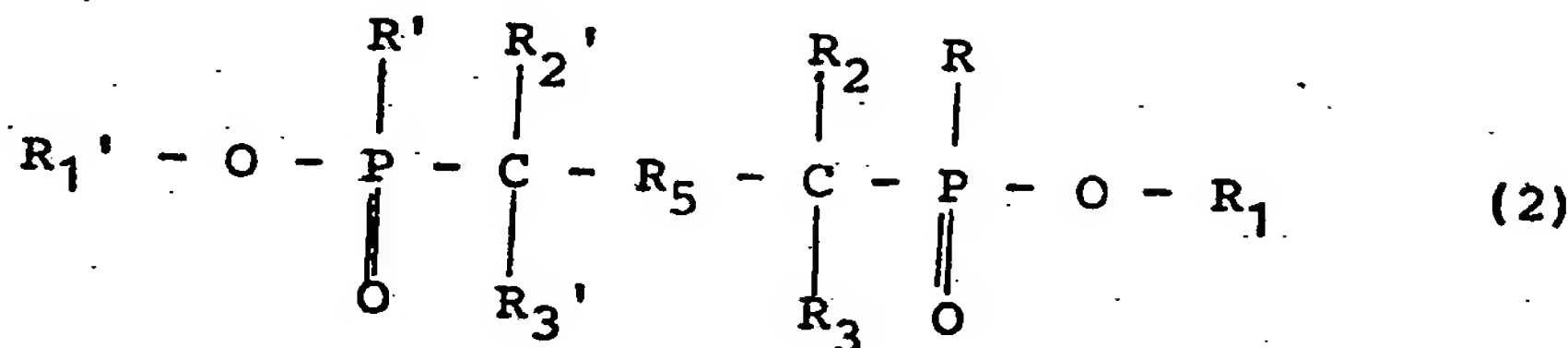
PATENTANSPRÜCHE

1. Gemische, bestehend aus

1) Kohlenstoffverbindungen des Phosphors ([P]) mit den allgemeinen Formeln



oder



worin

R und R' jeweils eine OH-Gruppe, oder

eine $\text{OMe} \frac{1}{n}$ -Gruppe, oder

eine Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Methoxy- oder Äthoxy-Gruppe, oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Methyl- oder Äthylgruppe, oder

eine Arylgruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise Phenylgruppe, oder

eine Aralkylgruppe mit 7 bis 15 C-Atomen, vorzugsweise Benzylgruppe,

R₁ und R₁' jeweils Wasserstoff, oder

$\text{Me} \frac{1}{n}$, oder

eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, oder

eine Aralkylgruppe mit 7 bis 15 C-Atomen,

909883/00-0

ORIGINAL INSPECTED

R_2 und R_2' jeweils Wasserstoff, oder

eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Methyl- oder Äthylgruppe,

R_3 und R_3' jeweils Wasserstoff, oder

5 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Methyl- oder Äthylgruppe,

R_4 Wasserstoff, oder

eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 30 C-Atomen, oder

10 eine Aralkylgruppe mit 7 bis 30 C-Atomen, oder eine $-R_6-COOR_7$ gruppe,

R_5 eine einfache chemische Bindung, oder

eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 C-Atomen,

R_6 eine Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen,

15 R_7 Wasserstoff, oder

$Me^{\frac{1}{n}}$, oder

eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,

Me ein Alkalimetall, vorzugsweise Natrium oder Kalium, oder

20 ein Erdalkalimetall, vorzugsweise Magnesium oder Calcium, oder

ein Erdmetall, vorzugsweise Aluminium, und

n die Wertigkeit des Metalls Me

25 bedeuten,
und

2) einer Stickstoffbase [N] oder einem Gemisch dieser Stickstoffbasen, nämlich Melamin und/oder Dicyandiamid und/oder Guanidin,

30 in einem molaren Mengenverhältnis von

2827867

[P] : [N] = 1 : 0,5 bis 1 : 6, vorzugsweise 1 : 0,7 bis
1 : 4, wenn [P] eine Verbindung der Formel (1) ist, bzw.

5 [P] : [N] = 1 : 1 bis 1 : 12, vorzugsweise 1 : 1,4 bis 1 : 8,
wenn [P] eine Verbindung der Formel (2) ist.

10 2. Verwendung der Gemische gemäß Anspruch 1 als Flamm-
schutzmittel für Kunststoffe.

3. Kunststoff-Formmasse, enthaltend ein Flammschutzmittel,
dadurch gekennzeichnet, daß das Flammschutzmittel eines der
Gemische gemäß Anspruch 1 ist.

- 1 -

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 78/F 129 23.06.78 Dr.EL/cr

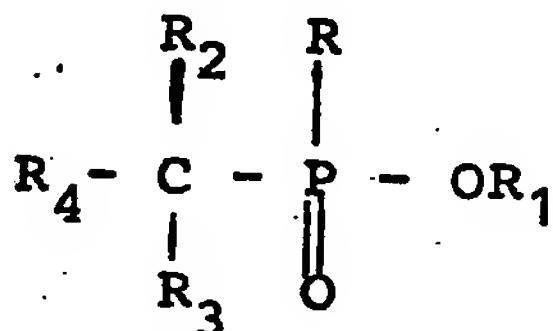
Schwerentflammbare Thermoplasten

- Die meisten thermoplastischen Kunststoffe sind, wenn sie einer Zündquelle ausgesetzt werden, brennbar. Der Gesetzgeber verlangt jedoch bei vielen Einsatzgebieten nicht brennbare oder nach bestimmten Normen schwerentflammbare Kunststoffe. Seit langem wird nach Methoden gesucht, brennbare thermoplastisch verarbeitbare Kunststoffe schwerentflammbar auszurüsten. Zahlreich sind die Versuche, durch Zuschläge verschiedenster Art dieses Ziel zu erreichen.
- 5
- 10 Viele dieser Zusätze haben erhebliche Nachteile: ungünstige Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften der polymeren Matrix, Toxizität und Umweltprobleme bei der Zersetzung und Verbrennung vor allem mit halogenhaltigen Zusätzen ausgerüsteter Kunststoffe, Verarbeitungsschwierigkeiten der
- 15 Thermoplaste wegen ungenügender thermischer Belastbarkeit, unerwünschte Verfärbung usw.

- Häufig bestehen die technisch bekannten Zusätze aus Kombinationen, für die synergistische Effekte genannt werden,
- 20 z.B. Halogenaromaten plus Antimonoxid oder aliphatische Bromverbindungen plus Peroxide.

Es wurde nun gefunden, daß Kohlenstoffverbindungen des Phosphors (im nachfolgenden kurz $[P]$ genannt) mit der allgemeinen Formel

5



10

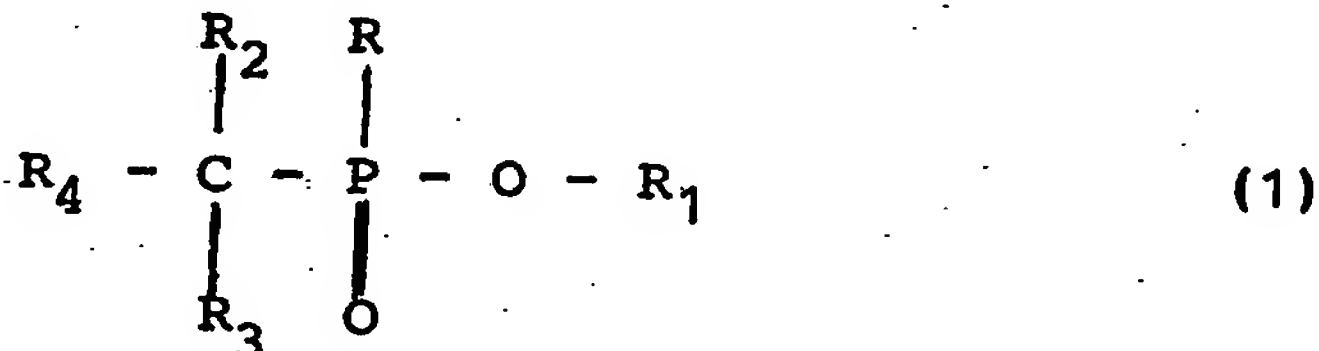
in Kombination mit Stickstoffbasen $[N]$, nämlich Melamin und/oder Dicyandiamid und/oder Guanidin, Flammenschutzadditive mit ausgezeichneter Wirkung bei zahlreichen thermoplastischen Kunststoffen sind.

15

Gefunden wurden Flammenschutzmittel für Kunststoffe, bestehend aus einem Gemisch von

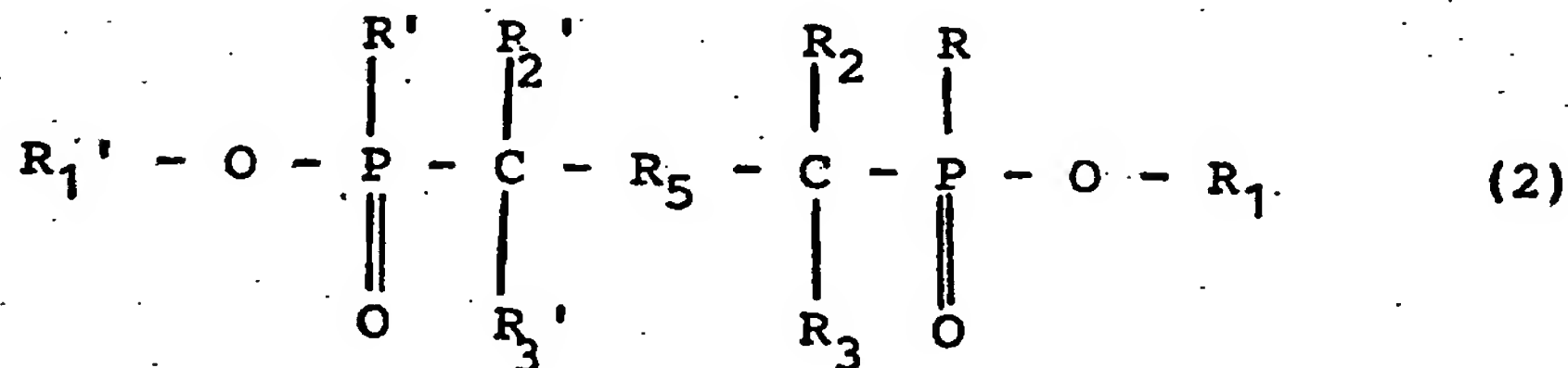
1) Kohlenstoffverbindungen des Phosphors ($[P]$) mit den allgemeinen Formeln

20



25

oder



30

worin

R und R' jeweils eine OH-Gruppe, oder

35

eine $OMe \frac{1}{n}$ -Gruppe, oder

- eine Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Methoxy- oder Äthoxy-Gruppe, oder
eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Methyl- oder Äthylgruppe, oder
5 eine Arylgruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise Phenylgruppe, oder
eine Aralkylgruppe mit 7 bis 15 C-Atomen, vorzugsweise Benzylgruppe,
10 R_1 und R_1' jeweils Wasserstoff, oder
 $Me^{\frac{1}{n}}$, oder
eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit
15 1 bis 6 C-Atomen, oder
eine Aralkylgruppe mit 7 bis 15 C-Atomen,
 R_2 und R_2' jeweils Wasserstoff, oder
eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Methyl- oder Äthylgruppe,
20 R_3 und R_3' jeweils Wasserstoff, oder
eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Methyl- oder Äthylgruppe,
 R_4 Wasserstoff, oder
eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe
25 mit 1 bis 30 C-Atomen, oder
eine Aralkylgruppe mit 7 bis 30 C-Atomen, oder
eine $-R_6-COOR_7$ -gruppe,
 R_5 eine einfache chemische Bindung, oder
eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 C-Atomen,
30 R_6 eine Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen,
 R_7 Wasserstoff, oder
 $Me^{\frac{1}{n}}$, oder
eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,
35 Me ein Alkalimetall, vorzugsweise Natrium oder Kalium, oder
ein Erdalkalimetall, vorzugsweise Magnesium

74-

2827867

oder Calcium, oder
ein Erdmetall, vorzugsweise Aluminium, und
n die Wertigkeit des Metalls Me
bedeuten, und

- 5 2) einer Stickstoffbase [N] oder einem Gemisch dieser
Stickstoffbasen, nämlich Melamin und/oder Dicyandiamid
und/oder Guanidin,
in einem molaren Mengenverhältnis von
 $\text{[P]} : \text{[N]} = 1 : 0,5$ bis $1 : 6$, vorzugsweise $1 : 0,7$
10 bis $1 : 4$, wenn [P] eine Verbindung der Formel (1)
ist, bzw.

$\text{[P]} : \text{[N]} = 1 : 1$ bis $1 : 12$, vorzugsweise $1 : 1,4$
bis $1 : 8$, wenn [P] eine Verbindung der Formel (2)
ist.

- 15 Mit den erfindungsgemäßen Gemischen aus [P] und [N]
lassen sich viele Thermoplaste flammfest oder schwer-
entflammbar ausrüsten, z.B. Polyäthylen, Polypropylen,
Polyamide, Polystyrol oder Polyoxymethylen.

- 20 Die zuzusetzenden Mengen an den erfindungsgemäßen Gemischen
aus [P] und [N] können in breiten Grenzen von 5
bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Thermo-
plasten, variiert werden, und zwar in Abhängigkeit von dem gewählten
Thermoplasten und dem gewünschten oder geforderten Grad
25 des FlammSchutzes.

Beispiele von als Phosphorverbindungen [P] in den
erfindungsgemäßen Gemischen einsetzbaren Verbindungen sind:

- 30 Phosphinsäuren und ihre Na-, K-, Mg- und Ca-Salze:

Dimethylphosphinsäure, Methyläthylphosphinsäure,
Methylpropylphosphinsäure, Methylhexylphosphinsäure,

Diäthylphosphinsäure, Äthylphenylphosphinsäure, Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure), Äthan-1,2-di-(äthylphosphinsäure), Äthan-1,2-di-(phenylphosphinsäure), Butan-1,4-di-(methylphosphinsäure), 2-Carboxyäthylmethylphosphinsäure.

Phosphonsäuren und ihre Na-, K-, Mg- und Ca-Salze:
Propylphosphonsäure, 2,3-Dimethylbutylphosphonsäure, 2-Methylpentylphosphonsäure, 2,2,4-Trimethylpentylphosphonsäure, Octylphosphonsäure.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Phosphin- und Phosphonsäuren und ihre Salze werden nach literaturbekannten Verfahren hergestellt. Wir verweisen dazu auf HOUBEN-WEYL, Methoden der Organischen Chemie, Band 12, Teil 1, Stuttgart 1963, und KOSOLAPOFF, Organic Phosphorus Compounds, Band 4, New York 1972, und Band 7, New York 1976, sowie auf die in den DE-PSen 24 41 783 und 24 41 878 beschriebenen neueren Verfahren.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen schwerentflammbaren Kunststoff-Formmassen geht man zweckmäßig aus von einem Kunststoff-Pulver oder Kunststoff-Granulat.

Man kann die P_7 - N_7 -Gemische dem Kunststoff-Pulver bzw. -Granulat in einem geeigneten Mischer zumischen und diese Mischungen beispielsweise auf einer Spitzgießmaschine direkt zu fertigen Formteilen verspritzen.

Im allgemeinen wird es aber zweckmäßiger sein, die Mischung aus Kunststoff-Pulver bzw. -Granulat und dem P_7 - N_7 -Gemisch in einem separaten Schritt in einem passenden Extruder aufzuschmelzen und zu homogenisieren. Hierzu sind verschiedene technische Varianten möglich.

Man kann die P_7 - und die N_7 -Komponenten in Pulver-Form vormischen und dem geschmolzenen Kunststoff-Granulat oder -Pulver vor oder während der Extrusion zusetzen.

- 5 Dieses Vormischen der P_7 - und N_7 -Komponenten ist aber in vielen Fällen nicht nötig. Man kann dem den Thermoplasten aufschmelzenden Extruder die P_7 - und die N_7 -Komponente über separate Rinnen gleichzeitig zudosieren; man kann aber auch zunächst die N_7 -Komponente
10 zudosieren und eine beispielsweise flüssige P_7 -Komponente an einer anderen Stelle des Extruders zupumpen.

Werden in einem separaten Schritt, z.B. in einem Lösungsmittel wie H_2O oder Alkohol, zunächst aus Melamin oder einem
15 Guanidinsalz mit z.B. einer Alkyl-Phosphin- oder -Phosphonsäure definierte Addukte hergestellt, so können diese allein oder im Rahmen der unten beschriebenen Möglichkeiten zusammen mit weiteren N_7 -Anteilen in die Thermoplasten eingearbeitet werden.

20

Wichtig ist dabei in allen Fällen, daß die thermische Beständigkeit der Additive die erforderlichen Verarbeitungstemperaturen der Thermoplasten nicht unterschreitet, und daß durch entsprechende P_7 - N_7 -Kompositionen eine
25 chemische Wechselwirkung mit dem Thermoplasten während dieser Verarbeitung, was ja zu einem Abbau des Polymeren führen könnte, weitgehend vermieden wird. Wird beispielsweise Polyamid-6 mit dem Melamin-Addukt einer Alkylphosphonsäure aufgeschmolzen, erhält man eine stabile Polymerschmelze
30 vor allem dann, wenn eine zweite, zum Melamin ungefähr moläquivalente Menge Melamin der Mischung zugesetzt wird. Ähnliches gilt für Polyoxymethylen, hier ist besonders darauf zu achten, daß das Polymere nicht mit Mischungen überschüssiger Säuregruppierungen umgesetzt wird.

35

Melamin und Dicyandiamid können unabhängig von P_7 zu jedem beliebigen Zeitpunkt dem flammfest zu machenden Thermo-

plasten zugesetzt werden. Man kann aber auch, z.B. wenn R_1 bzw. $R_1' = H$ ist, zunächst ein $\text{[P]}\text{--}\text{[N]}$ -Addukt herstellen und als solches oder nach Zumischung von weiterem [N] oder [P] einsetzen.

5

Im Falle von Guanidin ist nur die Verwendung definierter, separat hergestellter $\text{[P]}\text{--}\text{[N]}$ -Addukte möglich. Aber auch diese Addukte können mit zusätzlichem Melamin oder Dicyandiamid vor ihrer Einarbeitung in den Thermoplasten
10 abgemischt werden.

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Addukte sind:

Methyläthylphosphinsäure-Melamin-Addukt im molaren Ver-
15 hältnis 1 : 1, Methyläthylphosphinsäure-Guanidin-Addukt im molaren Verhältnis 1 : 1, Methylpropylphosphinsäure-Guanidin-Addukt im molaren Verhältnis 1 : 1, 2-Carboxyäthylmethylphosphinsäure-Melamin-Addukt im molaren Verhältnis 1 : 1, Propylphosphonsäure-Guanidin-Addukt im molaren Verhältnis
20 1 : 1, Octylphosphonsäure-Melamin-Addukt im molaren Verhältnis 1 : 1, Octylphosphonsäure-Guanidin-Addukt im molaren Verhältnis 1 : 1, Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)-Melamin-Addukt im molaren Verhältnis 1 : 2, Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)-Guanidin-Addukt im molaren Ver-
25 hältnis 1 : 2.

Zusätzlich zu den erfindungsgemäßen $\text{[P]}\text{--}\text{[N]}$ -Gemischen können auch noch bekannte flammhemmende Zusätze, vorzugsweise Aluminiumoxidhydrat oder roter Phosphor, mit verwendet
30 werden.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können auch noch andere Zusatzstoffe enthalten, z.B. Glasfasern, Talk oder Ruß, ferner UV- und Wärme-Stabilisatoren, Gleitmittel, Anti-
35 statika, Farbstoffe.

Beispiele

2827867

Beispiel 1

Beispielhafte Beschreibung der Herstellung einiger erfindungs-
gemäß einsetzbarer Verbindungen [P] bzw. $\text{[P]} + \text{[N]}$:

- 5 a) Magnesiumsalz der Methyl-äthyl-phosphinsäure (diese
wurde hergestellt nach DE-PS 24 41 783, Beispiel 3)
864 g (8 Mol) Methyläthylphosphinsäure wurden in 4
Liter Wasser gelöst. Die Lösung wurde auf dem Dampfbad
erhitzt und portionsweise mit insgesamt 232 g (4 Mol)
Magnesiumhydroxid (Merck reinst) versetzt, die gebildete
10 klare Lösung mit 5 g überschüssigem Magnesiumhydroxid
versetzt, nach weiterem 30 minütigem Erhitzen filtriert
und das Filtrat zur Trockene gebracht. Der feste Rück-
stand wurde im Trockenschrank bei 100°C und 13 mbar
getrocknet.
- 15 Man erhielt 995 g (99,5 % der Theorie) analysenreines
Magnesiumsalz. Das Salz schmilzt zwischen 180 und 190°C
zu einer farblosen, klaren Schmelze, die sich bis 300°C
ohne Veränderung erhitzen läßt.
- 20 b) Calziumsalz der Octanphosphonsäure (diese wurde herge-
stellt nach DE-PS 24 41 783, Beispiel 5)
41,8 g (0,215 Mol) Octanphosphonsäure wurden in wässriger
Natronlauge (17,2 g, 0,430 Mol NaOH in 250 g H₂O) gelöst.
25 Diese Lösung tropfte man langsam zu einer wässrigen Lösung
von 31,6 g (0,215 Mol) CaCl₂ · 2 H₂O in 1 Liter Wasser.
Der gebildete weiße, kristalline Niederschlag wurde ab-
filtriert und mit Wasser Chlor-Ionen-frei gewaschen.
Nach Trocknen im Vacuum erhielt man 49,9 g reines
30 Calziumsalz.
- c) Melamin-Addukt der Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)
im molaren Verhältnis $[\text{P}] : [\text{N}] = 1 : 2$.

909883/0070

12

186 g Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure) (1 Mol) wurden in 3 Liter heißem Wasser gelöst und zu einer Lösung von 252 g Melamin (2 Mol) in 4 Liter kochendem Wasser gegeben. Beim Abkühlen der klaren Lösung fiel das Addukt in farblosen, nadelförmigen Kristallen aus. Nach völligem Erkalten des Reaktionsgutes wurde die Kristallmasse abgesaugt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet.

10 Ausbeute: 426 g (97 % d.Th.).

Analyse:	theor.	gefunden
C 27,4 %		27,2 / 27,5 %
H 5,5 %		5,5 / 5,6 %
N 38,4 %		38,2 / 38,2 %
P 14,15 %		14,0 / 13,8 %

d) Guanidin-Addukt der Methyl-äthyl-phosphinsäure im molaren Verhältnis [P] : [N] = 1 : 1.

864 g Methyläthylphosphinsäure (8 Mol) wurden in 1,5 Liter Äthanol gelöst. Man trug in die zum Sieden erhitzte Lösung langsam 728 g Guanidincarbonat (4 Mol) ein. Nach Beendigung der CO₂-Entwicklung wurde die klare Lösung eingeeengt und das ausfallende Kristallisat in der Kälte abgesaugt und getrocknet.

25 Ausbeute: 958 g (84 % d.Th.).

Analyse:	theor.	gefunden
C 28,6 %		28,2 / 28,2 %
H 8,9 %		8,1 / 8,1 %
N 25,0 %		25,9 / 25,9 %

Beispiel 2

Herstellung der Prüfkörper für Brenntests:

35 a) Herstellung der Prüfkörper mit kleinen Substanzmengen

In einer beheizbaren Knetkammer aus Edelstahl mit einem Fassungsvermögen von 50 ml wurden die zu prüfenden Mischungen des pulvrigen Thermoplasten und der erfindungsgemäßen Additive in einer Gesamtmenge von 25 g oberhalb des Erweichungspunktes des Thermoplasten fünf bis zehn Minuten homogenisiert. Nach Öffnung der Kammer wurde die noch weiche Masse entnommen, die nach Erkalten in einer Schneid-Mühle gemahlen wurde. Die Körner des Gutes waren dabei nicht größer als 1 mm. Von diesem Mahlgut wurden mit Hilfe einer Messingform in einer beheizbaren Laborpresse Prüfkörper von den Maßen 127 mm x 12,7 mm x 1,6 mm gepreßt. Diese Prüfstäbe wurden nach ASTM D 635 - 74 und/oder nach UL (Underwriters' Laboratories) 94, Vertical Burning Test for Classifying Materials 94 V-0, 94 V-1 oder 94 V-2 geprüft.

b) Herstellung und Prüfung größerer Substanzmengen

Zur Herstellung von spritzgegossenen Prüfkörpern zur Brandprüfung und/oder zur mechanischen Prüfung wurden die trockenen Pulver- und Granulatmischungen der Thermoplasten mit den Additiven in einem Zweiwellen-Extruder homogenisiert, der ausgetragene Strang granuliert und das Granulat getrocknet. Bei besonders gut rieselfähigen Komponenten konnte auf das vorherige Mischen verzichtet werden. Die Komponenten wurden über Dosierinnen oder Bandwaagen dem Extruder direkt zudosiert. Flüssigkomponenten wurden gesondert mittels Dosierpumpen zudosiert. Teilweise genügte es aber auch, die Pulvermischungen ohne vorhergehenden Extrusionsschritt direkt in einer Spritzgießmaschine zu den gewünschten Prüfkörpern zu verspritzen. Die erhaltenen Prüfkörper wurden analog zu denen von Beispiel 2a nach ASTM D 635-74 und/oder nach UL 94 geprüft.

Beispiele 3 bis 33

Die Tabellen 1 bis 4 führen Brandtestwerte nach ASTM D 635-74 bzw. UL-94, die Tabelle 5 mechanische Prüfwerte für verschiedene erfindungsgemäße Mischungen auf.

- 5 Die Dehnung bei Reißkraft und die Streckspannung wurden nach DIN 53 455,
die Schlagzugzähigkeit a_{zn} nach DIN 53 448,
die Schlagzähigkeit a_n und die Kerbschlagzähigkeit a_k nach DIN 53 453,

- 10 die Kugeldruckhärte (KDH) nach DIN 53 456 und
der Zeitstand-Biege-E-Modul aus dem Dreipunkt-Biegeversuch (statisch) mit Normkleinstab und der Versuchsanordnung nach DIN 53 452 (Ausgabe März 1964) bei einer Randfaserdehnung von etwa 1 % und 1 Minute Meßzeit ermittelt.

15

Als Thermoplaste wurden verwendet:

Polyamid-6: RSV = 1,9 dl/g, gemessen bei 25°C an einer Lösung von 1 g in 100 ml eines Gemisches von 3 Gew.-Teilen Phenol + 2 Gew.-Teilen Tetrachloräthan.

20

Polyoxymethylen: Schmelzindex $i_2 = 9 \text{ g} / 10' (190^\circ\text{C})$

Polystyrol: RSV = 1,1 dl/g, gemessen bei 25°C an einer Lösung von 1 g in 100 ml Toluol

Polypropylen: Schmelzindex $i_5 = 5-10 \text{ g} / 10' (230^\circ\text{C})$

25

In den Vergleichsbeispielen 31 bis 33 wurden die mechanischen Eigenschaften von Polyoxymethylen bzw. von Polystyrol bzw. von Polypropylen ermittelt, jeweils ohne die erfindungsgemäßen Zusätze. Diese drei unausgerüsteten Kunststoffe brannten 30 nach dem Beflammen restlos ab.

Tabelle 1: Brandverhalten von erfindungsgemäß ausgerüstetem Polyamid-6 (PA-6)

Beispiel	PA-6 Menge	Flamschutzmittel Art	Menge	Prüfkörperherst. nach Beispiel	Brandprüfung nach ASTM D 635	UL-94
3		-(Vergleichsbei- spiel)	---	2b	brennbar	nicht bestanden
4	1,8 kg	Äthan-1,2-di- (methyl-phosphin- säure)/Melamin- Addukt-([P]:[N]= 1:2)	0,2 kg	2 b	selbstverlöschend	V-0
5	1,8 kg	Propylphosphon- säure/Melamin- Addukt ([P]:[N]= 1:1)	0,2 kg	2b	selbstverlöschend	V-0
6	1,8 kg	2-Carboxyäthyl- methylphosphin- säure/Melamin- Addukt ([P]:[N]= 1:1)	0,2 kg	2b	selbstverlöschend	V-0
7	1,9 kg	Mg-Salz der Octylphosphons. Melamin	0,08 kg 0,02 kg	2b	selbstverlöschend	V-2
8	1,9 kg	Ca-Salz der Octylphosphons. Melamin	0,08 kg 0,02 kg	2b	-	V-2

909883/0070

2827867

-15-

Tabelle 2 : Fortsetzung

16	1060g	Äthan-1,2-di-(methylphosphin- säure)/Melamin-Addukt ([P]:[N] = 1 : 2) Dicyandiamid	329 g 126 g	2b	selbstverlöschend	V-2
17	1057 g	Äthan-1,2-di-(methyl- phosphinsäure) Melamin Dicyandiamid	138 g 189 g 126 g	2b	selbstverlöschend	V-0

009883/0070

Tabelle 3: Brandverhalten von erfindungsgemäß ausgerüstetem Polystyrol (PS)

Beispiel	PS Menge	Flammschutzmittel Art	Menge	Prüfkörperherst. nach Beispiel	Brandprüfung nach ASTM D-635	UL-94
18	17,5 g	Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)/Guanidin-Addukt ([P] : [N] = 1:2)	7,5 g	2a	selbstverlöschend	V-2
19	15 g	Mg-Salz der Methyl-äthylphosphinsäure Dicyandiamid	7,5 g 2,5 g	2a	selbstverlöschend	V-0
20	17,5g	Methyläthylphosphinsäure/Melamin-Addukt ([P] : [N] = 1 : 1) Dicyandiamid roter Phosphor	5,4 g 1,25 g 1,5g	2a	selbstverlöschend	V-0
21	17,5 g	Mg-Salz der Methyläthylphosphinsäure Dicyandiamid roter Phosphor	3,75g 1,25g 2,5g	2a	selbstverlöschend	V-2
22	35 g	Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)/Melamin-Addukt ([P] : [N] = 1:2) Dicyandiamid roter Phosphor	9,1 g 3,5 g 2,5 g	2a	selbstverlöschend	V-1
23	1,6kg	Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)/Melamin-Addukt ([P] : [N] = 1:2) Dicyandiamid roter Phosphor	241 g 92 g 67 g	2b	selbstverlöschend	V-0
24	1,4 kg	Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)/Melamin-Addukt ([P] : [N] = 1:2) Dicyandiamid roter Phosphor	362 g 138 g 100 g	2b	selbstverlöschend	V-0

2827867

Tabelle 4: Brandverhalten von erfindungsgemäß ausgerüstetem Polypropylen (PP)

Beispiel	PP Menge	Flammschutzmittel Art	Menge	Prüfkörperherst. nach Beispiel	Brandprüfung nach ASTM D-635	UL 94
25	17,5 g	Mg-Salz der Methyläthylphosphinsäure Dicyandiamid	5,6 g 1,9 g	2a	selbstverlöschend	---
26	17,5 g	Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)/Melamin-Addukt ([P]:[N] = 1:2) Dicyandiamid	5,4 g 2,1 g	2a	selbstverlöschend	V-2
27	40 g	Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)/Melamin-Addukt ([P]:[N] = 1:2) Dicyandiamid roter Phosphor	5,6 g 2,1 g 2,3 g	2a	selbstverlöschend	V-2
28	1,4 kg	Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)/Melamin-Addukt ([P]:[N] = 1:2) Dicyandiamid	432 g 168 g	2b	selbstverlöschend	V-2
29	1,4 kg	Mg-Salz der Methyläthylphosphinsäure Dicyandiamid	448 g 152 g	2b	selbstverlöschend	---
30	1,6 kg	Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)/Melamin-Addukt ([P]:[N] = 1:2) Dicyandiamid roter Phosphor	222 g 85 g 93 g	2b	selbstverlöschend	V-2

2827867

19

-17-

Beispiel	Dehnung bei Reißkraft [%]	Streck- spannung [N/mm ²]	Schlagzug- zähigkeit [mJ/mm ²]	Schlag- zähigkeit [mJ/mm ²]	KDH [N/mm ²]	E-Modul [N/mm ²]	Kerbschlag- zähigkeit [mJ/mm ²]
31	40	58	460	71	142	1940	6,2
13	18	38	180	28	138	2010	2,0
14	25	40	140	17	152	1780	1,9
32	5	52	96	17	163	2610	—
23	4	40	43	5	186	3080	—
24	3	40	30	3,9	193	3470	—
33	700	34	310	65	61	800	3,9
30	120	33	140	26	71	1320	4,4

THIS PAGE BLANK (NOTE)